

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-268217

(43)Date of publication of application : 18.09.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/029
B41N 1/14
C08F 2/50
G03F 7/00

(21)Application number : 2001-069168

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 12.03.2001

(72)Inventor : SHIMADA KAZUTO
SORORI TADAHIRO

(54) ORIGINAL PLATE OF PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative type original plate of a planographic printing plate capable of direct recording from digital data of a computer or the like with an IR laser, not requiring heating after imagewise exposure, excellent in sensitivity in recording and adaptable to a heat mode.

SOLUTION: The original plate has a photosensitive layer containing (A) a photothermal converting agent, (B) a compound having a polymerizable unsaturated group and (C) an onium salt having a di- or higher valent anion as a counter ion and capable of recording with an IR laser on the base. The onium salt is, e.g. a diazonium salt, an iodonium salt or a sulfonium salt, the polyvalent anion is preferably a di- to hexavalent anion and the structures of anion parts may be the same or different.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.12.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-268217

(P2002-268217A)

(43)公開日 平成14年9月18日(2002.9.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
G 0 3 F 7/029		G 0 3 F 7/029	2 H 0 2 5
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 0 9 6
C 0 8 F 2/50		C 0 8 F 2/50	2 H 1 1 4
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 4 J 0 1 1

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 34 頁)

(21)出願番号 特願2001-69168(P2001-69168)

(22)出願日 平成13年3月12日(2001.3.12)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 嶋田 和人

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72)発明者 曾呂利 忠弘

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74)代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 平版印刷版原版

(57)【要約】

【課題】 赤外線レーザを用いてコンピューター等のデジタルデータから直接記録可能であり、画像様露光後の加熱処理を必要とせず、記録時の感度に優れたヒートモード対応ネガ型平版印刷版原版を提供する。

【解決手段】 支持体上に、(A)光熱変換剤、(B)重合性の不飽和基を有する化合物、及び、(C)2価以上のアニオンを対イオンとして有するオニウム塩を含有し、赤外線レーザーで記録可能な感光層を備えることを特徴とする。オニウム塩としては、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩等が挙げられ、多価アニオン構造としては2価以上、6価以下のアニオンが好ましく、アニオン部の構造は同じであっても異なっているもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、(A) 光熱変換剤、(B) 重合性の不飽和基を有する化合物、及び、(C) 2価以上のアニオンを対イオンとして有するオニウム塩を含有し、赤外線レーザーで記録可能な感光層を備えることを特徴とするヒートモード対応ネガ型平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は赤外線レーザーで書き込み可能な平版印刷版原版に関し、詳しくは、記録感度が高いネガ型の記録層を有する平版印刷版原版に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年におけるレーザーの発展は目ざましく、特に、近赤外線から赤外線領域に発光領域を持つ個体レーザーや半導体レーザーでは、高出力・小型化が進んでいる。したがって、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザーは非常に有用である。前述の赤外線領域に発光領域を持つ赤外線レーザーを露光光源として使用する、赤外線レーザー用ネガ型平版印刷版材料は、赤外線吸収剤と、光又は熱によりラジカルを発生する重合開始剤と、重合性化合物とを含む感光層を有する平版印刷版材料である。

【0003】 このようなネガ型の画像記録材料としては、例えば、赤外線吸収剤、酸発生剤、レゾール樹脂及びノボラック樹脂より成る記録材料がUS 5,340,699号に記載されている。しかしながら、このようなネガ型の画像記録材料は、画像形成のためにはレーザー露光後に140～200℃で50～120秒程度加熱する加熱処理が必要であり、このため、露光後の加熱処理に大掛かりな装置とエネルギーとを必要としていた。

【0004】 また、特公平7-103171号には、特定の構造を有するシアニン色素、ヨードニウム塩及びエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物より成る、画像様露光後の加熱処理を必要としない記録材料が記載されているが、この画像記録材料は、重合反応時に空気中の酸素により重合阻害がおこり、感度が不充分であるという問題があった。さらに、特開平8-108621号には、汎用の熱重合開始剤である有機酸化化合物やアゾビスニトリル系化合物と熱重合性樹脂を含む画像記録媒体が記載されているが、画像記録感度はいずれも200 J/cm²以上であり、感度向上のためには露光時のプレヒート処理を要するなど、実用的に必要な高感度化は達成できていないのが現状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーを用いて記録することにより、コンピュータ等のデジタルデータから直接記録可能であり、画像様露光後の加熱処

理を必要とせず、記録時の感度に優れたネガ型の平版印刷版原版を得ることにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、ネガ型画像記録材料の構成成分に着目し、鋭意検討の結果、重合開始剤であるオニウム塩として、そのカウンターアニオンに2価のアニオン構造を有するものを用いることで、記録時の高感度化を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、(A) 光熱変換剤、(B) 重合性の不飽和基を有する化合物、及び、(C) 2価以上のアニオンを対イオンとして有するオニウム塩を含有し、赤外線レーザーで記録可能な感光層を備えることを特徴とする。

【0007】 本発明の作用は明確ではないが、スルホニウム、ヨードニウム、ジアゾニウム、アジニウム塩等のオニウム塩のカウンターアニオンとして2価のアニオン構造を有するものを開始剤として用いることで、カウンターアニオンの電子密度が高くなり、熱によるオニウム塩の分解を促進する。また、通常光熱変換剤として汎用されるシアニン系色素や、オキソノール系色素など電荷を有する色素とオニウム塩とが相互作用し易くなり、色素と開始剤が局在化することで、光熱変換効率が向上し、開始剤が効率よく分解するため、高感度化を達成し得るものと思われる。

【0008】 なお、本発明において「ヒートモード対応」とは、ヒートモード露光による記録が可能であることを意味する。本発明におけるヒートモード露光の定義について詳述する。Hans-Joachim Timpe, IS&Ts NIP 15:1999 International Conference on Digital Printing Technologies, P. 209に記載されているように、感光体材料において光吸収物質（例えば色素）を光励起させ、化学的或いは物理的变化を経て、画像を形成するその光吸収物質の光励起から化学的或いは物理的变化までのプロセスには大きく分けて二つのモードが存在することが知られている。1つは光励起された光吸収物質が感光材料中の他の反応物質と何らかの光化学的相互作用（例えば、エネルギー移動、電子移動）をすることで失活し、その結果として活性化した反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起こすいわゆるフォトンモードであり、もう1つは光励起された光吸収物質が熱を発生し失活し、その熱を利用して反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起こすいわゆるヒートモードである。その他、物質が局所的に集まった光のエネルギーにより爆発的に飛び散るアブレーションや1分子が多数の光子を一度に吸収する多光子吸収など特殊なモードもあるがここでは省略する。

【0009】 上述の各モードを利用した露光プロセスをフォトンモード露光及びヒートモード露光と呼ぶ。フォ

トンモード露光とヒートモード露光の技術的な違いは目的とする反応のエネルギー量に対し露光する数個の光子のエネルギー量を加算して使用できるかどうかである。例えば n 個の光子を用いて、ある反応を起こすことを考える。フォトンモード露光では光化学的相互作用を利用しているため、量子のエネルギー及び運動量保存則の要請により1光子のエネルギーを足し併せて使用することができない。つまり、何らかの反応を起こすためには

「1光子のエネルギー量 \geq 反応のエネルギー量」の関係が必要である。一方、ヒートモード露光では光励起後に熱を発生し、光エネルギーを熱に変換し利用するためエネルギー量の足し併せが可能となる。そのため、「 n 個の光子のエネルギー量 \geq 反応のエネルギー量」の関係があれば十分となる。但し、このエネルギー量加算には熱拡散による制約を受ける。即ち、今注目している露光部分（反応点）から熱拡散により熱が逃げるまでに次の光励起—失活過程が起こり熱が発生すれば、熱は確実に蓄積加算し、その部分の温度上昇につながる。しかし、次の熱の発生が遅い場合には熱が逃げて蓄積されない。つまり、ヒートモード露光では同じ全露光エネルギー量であっても高エネルギー量の光を短い時間照射した場合と低エネルギー量の光を長い時間照射した場合とでは結果が異なり、短時間の方が熱の蓄積に有利になる。

【0010】無論、フォトンモード露光では後続反応種の拡散の影響で似た様な現象が起こる場合もあるが基本的には、このようなことは起こらない。即ち、感光材料の特性として見た場合、フォトンモードでは露光パワー密度 (w/cm^2) (=単位時間当たりのエネルギー密度) に対し感光材料の固有感度 (画像形成に必要な反応のためのエネルギー量) は一定となるが、ヒートモードでは露光パワー密度に対し感光材料の固有感度が上昇することになる。従って、実際に画像記録材料として実用上、必要な生産性を維持できる程度の露光時間を固定すると、各モードを比較した場合、フォトンモード露光では通常は約 $0.1 mJ/cm^2$ 程度の高感度化が達成できるもののどんな少ない露光量でも反応が起こるため、未露光部での低露光カブリの問題が生じ易い。これに対し、ヒートモード露光ではある一定以上の露光量でないと反応が起こらず、また感光材料の熱安定性との関係から通常は $50 mJ/cm^2$ 程度が必要となるが、低露光カブリの問題が回避される。そして、事実上ヒートモード露光では感光材料の版面での露光パワー密度が $5000 w/cm^2$ 以上が必要であり、好ましくは $10000 w/cm^2$ 以上が必要となる。但し、ここでは詳しく述べなかったが $5.0 \times 10^5 w/cm^2$ 以上の高パワー密度レーザーを利用するとアブレーションが起こり、光源を汚す等の問題から好ましくない。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。まず、本発明の平版印刷版原稿の感光層に用いられ

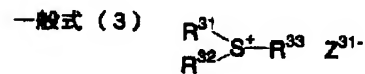
る各成分について述べる。

【0012】〔(C) 2価以上のアニオンを対イオンとして有するオニウム塩〕本発明の平版印刷版原稿の感光層における特徴的な成分として、(C) 2価以上のアニオンを対イオンとして有するオニウム塩（以下、適宜、(C) 多価アニオンオニウム塩と称する）が挙げられる。

【0013】本発明において、2価以上の対アニオン構造を有するオニウム塩としては、公知のジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩、アジニウム塩等のカチオン部位が挙げられ、望ましいオニウム塩カチオン部位の構造としてはスルホニウム、ヨードニウム、ジアゾニウム、アジニウム、アンモニウム塩のカチオン部位等が挙げられる。好適に用いられるオニウム塩のカチオン部位としては、具体的には、下記一般式(1)～一般式(3)で表されるスルホニウム塩、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩であり、安定性の面から、更に好ましくはトリアリールスルホニウム塩又はジアリールヨードニウム塩である。

【0014】

【化1】

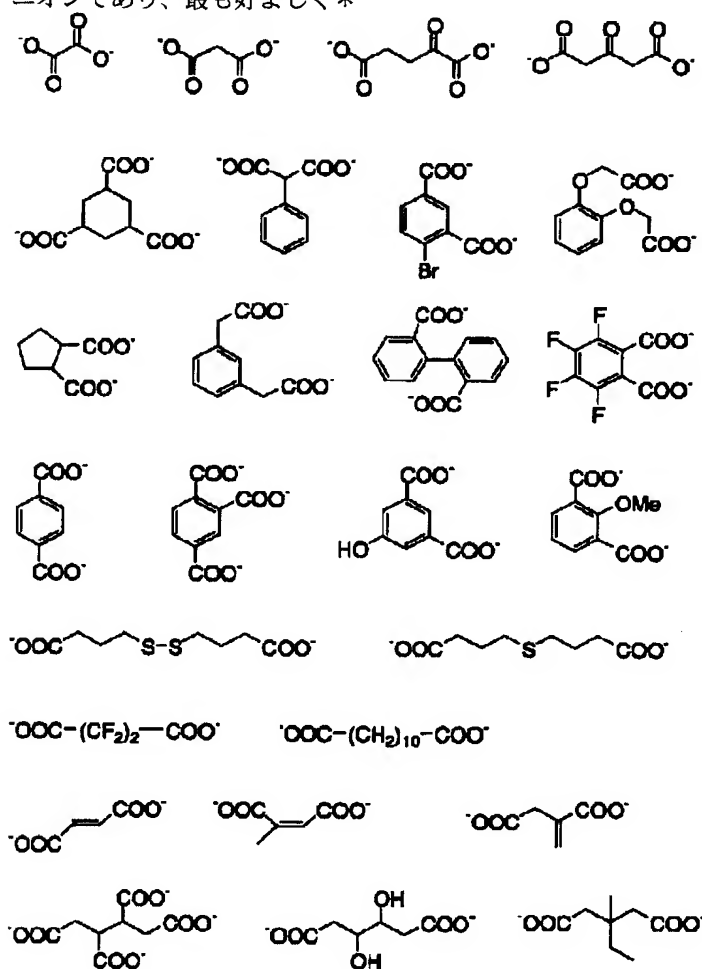


【0015】式(1)中、 Ar^{11} と Ar^{12} は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、または炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 Z^{11-} は以下に詳述する2価以上の対アニオンを表す。式(2)中、 Ar^{21} は、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、炭素原子数12個以下のアリールオキシ基、炭素原子数12個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のアリールアミノ基または、炭素原子数12個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。 Z^{21-} は Z^{11-} と同義の対イオンを表す。式(3)中、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましくは、 R^{31} 、

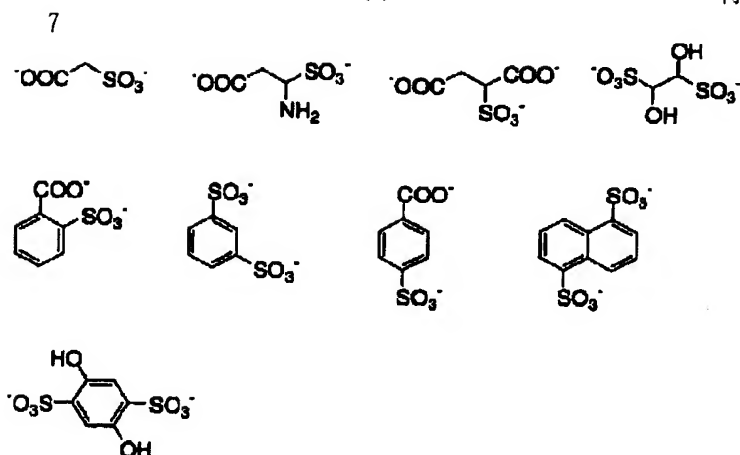
* は合成手法上、2 価のアニオンである。アニオン部位としては、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、フェノール、 $R^1-SO_2-NH-R^2$ 、（ここで、 R^1 、 R^2 は 1 価の非金属有機基を表す。）の共役塩基であることが好ましく、安定性、反応性の面からカルボン酸又はスルホン酸の共役塩基であることが更に好ましい。最も好ましくはシュウ酸の共役塩基である。

【0017】以下に本発明に適用し得る好ましい2価、3価、4価のアニオン構造の例を表記するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【化2】



【化3】



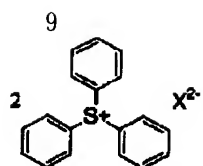
【0020】これらの2価、3価、4価のカウンターアニオン構造の対カチオンとしては、先に述べた各オニウム塩のカチオン部が適用されるが、同一のカチオンでも、互いに異なる複数種のカチオンを適用してもよい。また、同一カチオンと異なるカチオンを有する2価以上のアニオン構造を有するオニウム塩を混合して用いても良い。以下に本発明に適用し得る好ましい2価、3価、4価のアニオン構造を有するオニウム塩の例を表記するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0021】下記、例示化合物(SA-1)～(SD-8)は2価のアニオン構造と、同一のカチオン構造を有

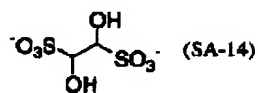
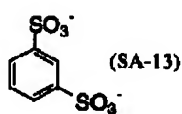
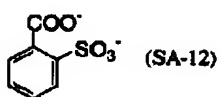
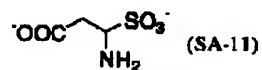
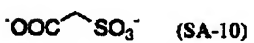
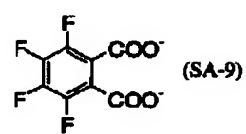
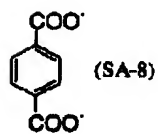
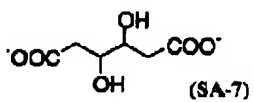
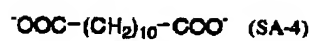
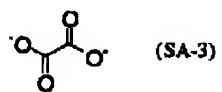
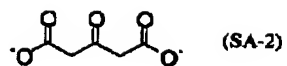
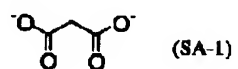
するスルホニウム塩化合物の例であり、例示化合物(SE-1)～(SG-6)は2価のアニオン構造と、互いに異なるカチオン構造を有するスルホニウム塩化合物の例であり、例示化合物(SH-1)～(SH-3)は3価のアニオン構造と、同一のカチオン構造を有するスルホニウム塩化合物の例であり、例示化合物(SI-1)及び(SI-2)は4価のアニオン構造と、同一のカチオン構造を有するスルホニウム塩化合物の例である。

【0022】

【化4】

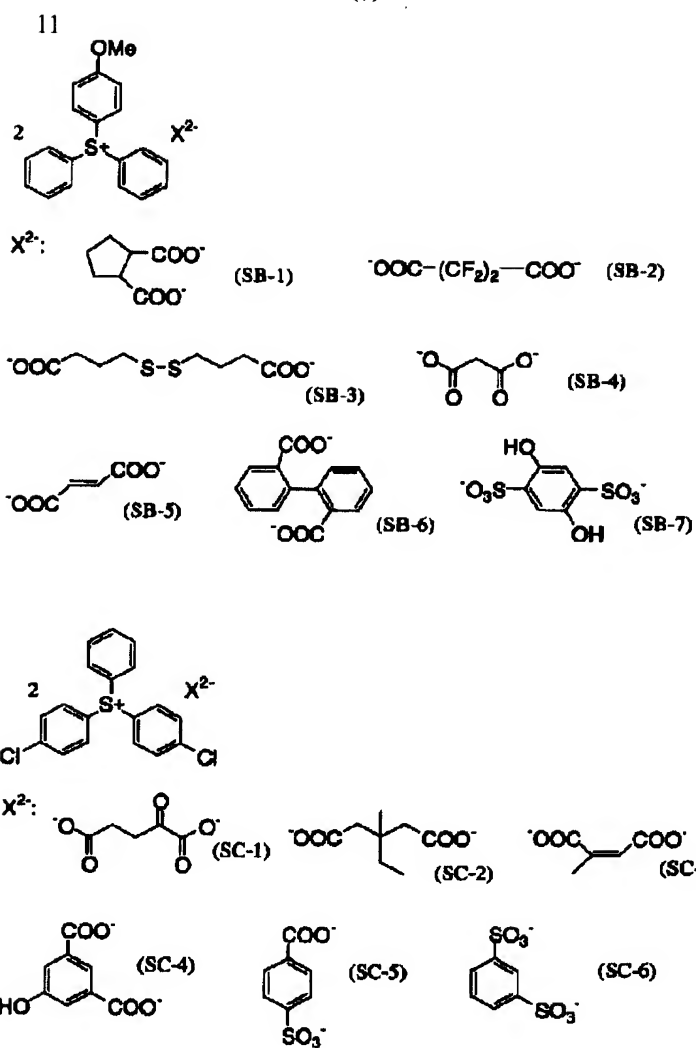


X^{2-} :

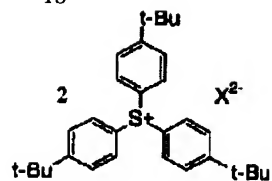
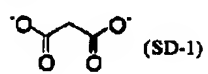


【0023】

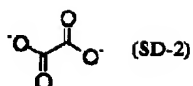
【化5】



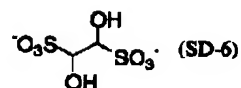
13

 X^{2-} :

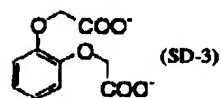
(SD-1)



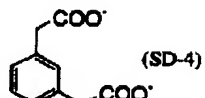
(SD-2)



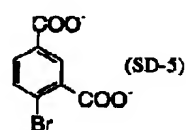
(SD-6)



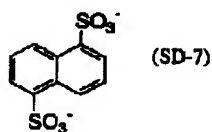
(SD-3)



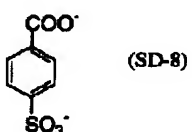
(SD-4)



(SD-5)



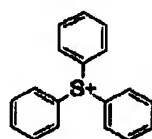
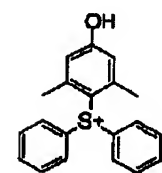
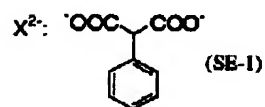
(SD-7)



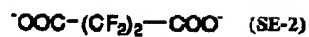
(SD-8)

【0025】

* * 【化7】

 X^{2-} 

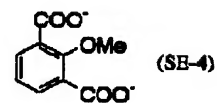
(SE-1)



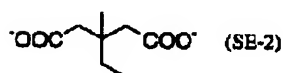
(SE-2)



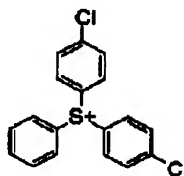
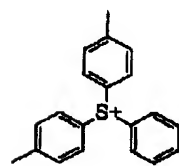
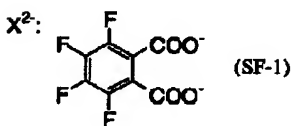
(SE-3)



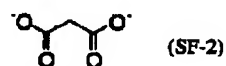
(SE-4)



(SE-2)

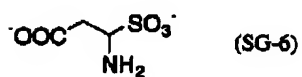
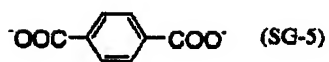
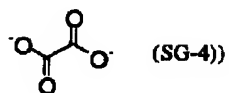
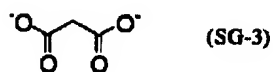
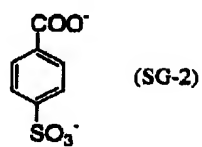
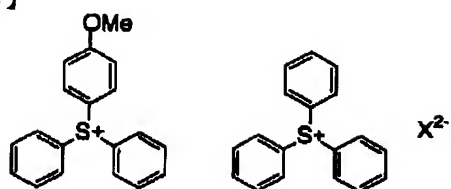
 X^{2-} 

(SF-1)



(SF-2)

【0026】
【化8】



(9)

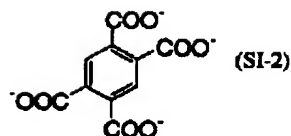
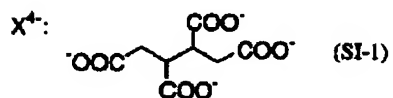
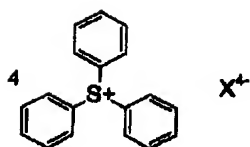
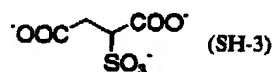
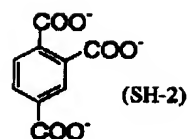
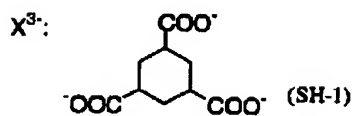
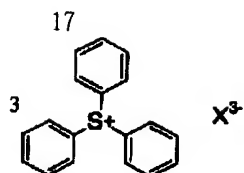
特開2002-268217
16

【0027】
【化9】

10

20

30

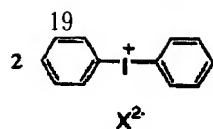


【0028】下記、例示化合物（IA-1）～（IF-8）は2価のアニオン構造と、同一のカチオン構造を有するヨードニウム塩化合物の例であり、例示化合物（IG-1）～（IH-7）は2価のアニオン構造と、互いに異なるカチオン構造を有するヨードニウム塩化合物の例であり、例示化合物（IJ-1）～（IJ-3）は3

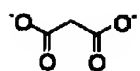
価のアニオン構造を有するヨードニウム塩化合物の例であり、例示化合物（IK-1）及び（IK-2）は4価のアニオン構造を有するヨードニウム塩化合物の例である。

【0029】

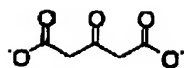
【化10】



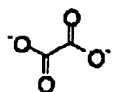
X^{2-} :



(IA-1)



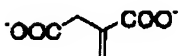
(IA-2)



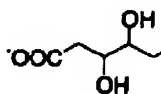
(IA-3)



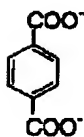
(IA-4)



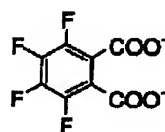
(IA-5)



(IA-6)



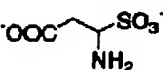
(IA-7)



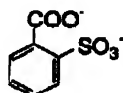
(IA-8)



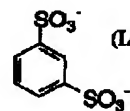
(IA-9)



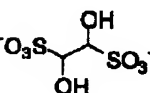
(IA-10)



(IA-11)



(IA-12)

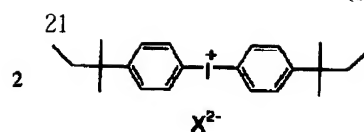
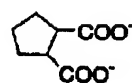


(IA-13)

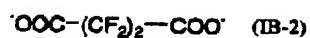
【0030】

【化11】

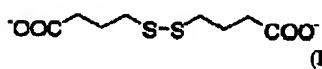
(12)

 X^{2-} :

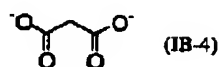
(IB-1)



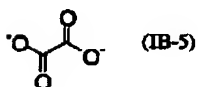
(IB-2)



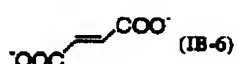
(IB-3)



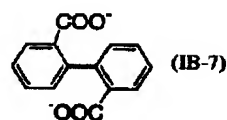
(IB-4)



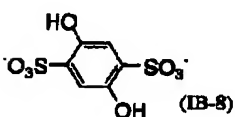
(IB-5)



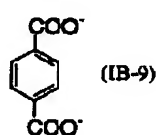
(IB-6)



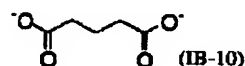
(IB-7)



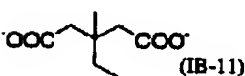
(IB-8)



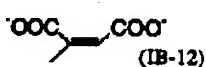
(IB-9)



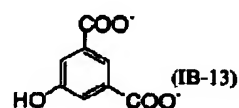
(IB-10)



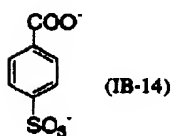
(IB-11)



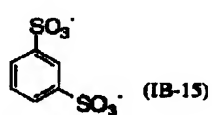
(IB-12)



(IB-13)



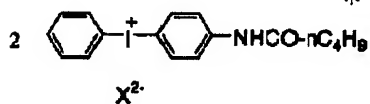
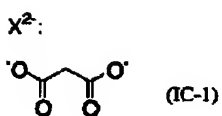
(IB-14)



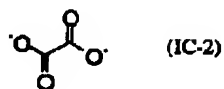
(IB-15)

【0031】

* * 【化12】

 X^{2-} :

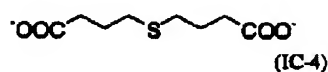
(IC-1)



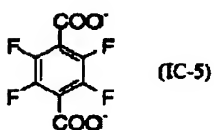
(IC-2)



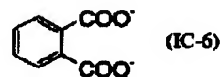
(IC-3)



(IC-4)



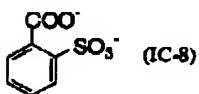
(IC-5)



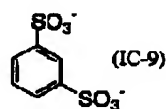
(IC-6)



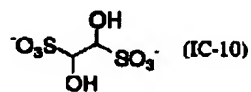
(IC-7)



(IC-8)



(IC-9)

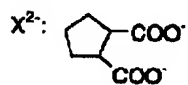
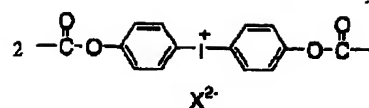


(IC-10)

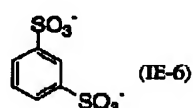
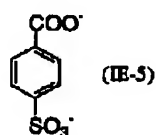
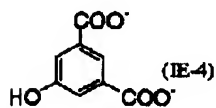
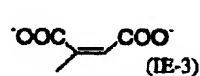
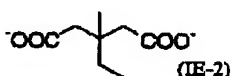
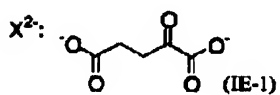
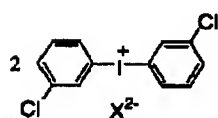
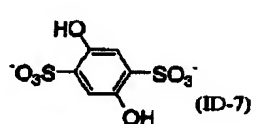
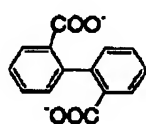
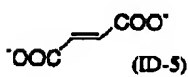
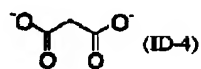
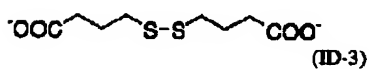
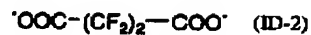
【0032】

23

* * 【化13】

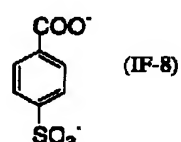
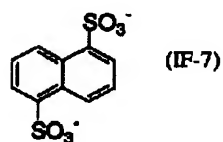
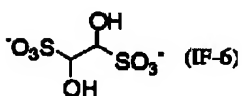
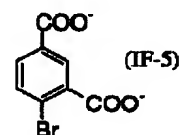
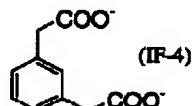
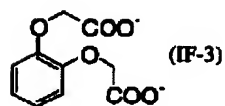
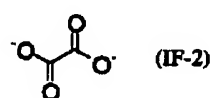
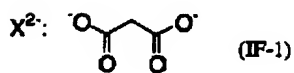
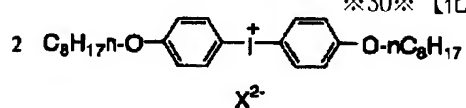


(ID-1)



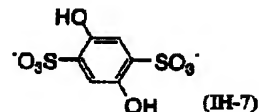
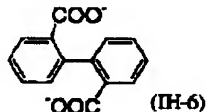
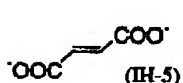
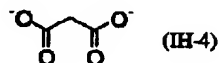
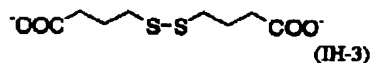
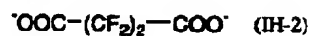
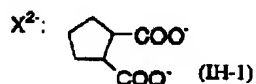
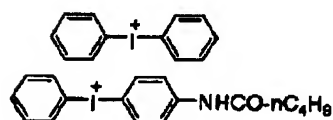
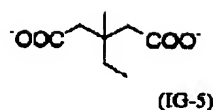
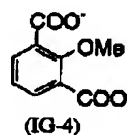
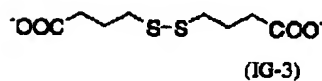
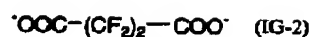
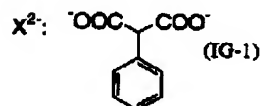
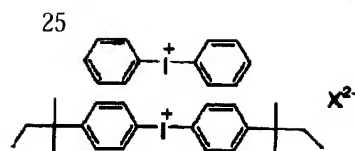
【0033】

※30※ 【化14】

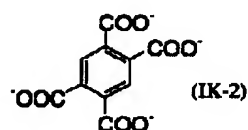
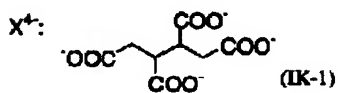
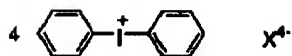
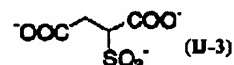
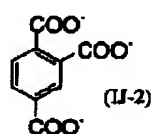
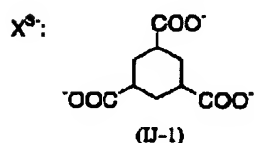
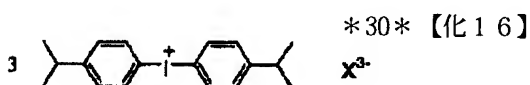


【0034】

50 【化15】



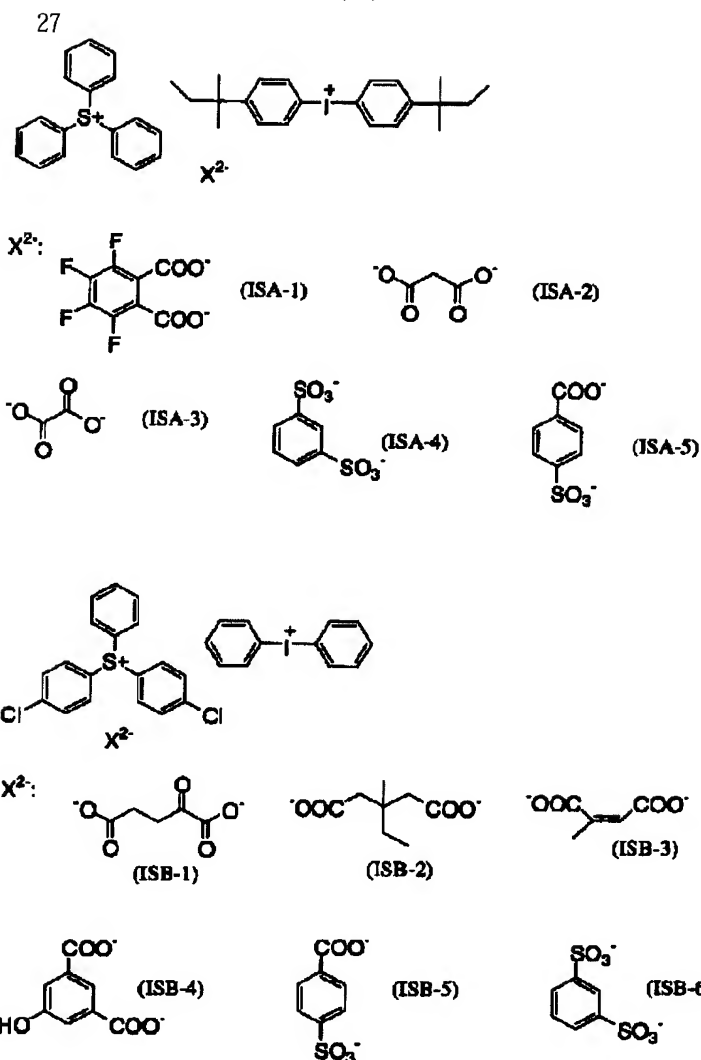
【0035】



【0036】下記、例示化合物 (ISA-1) ~ (ISB-6) は2価のアニオン構造と、カチオン構造としてスルホニウム及びヨードニウムを有するオニウム塩化合物の例である。

【0037】

【化17】



【0038】本発明において用いられるオニウム塩は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましく、さらに360nm以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、画像記録材料の取り扱いを白灯下で実施することができる。

【0039】以下に、(C)多価アニオンオニウム塩の代表的な合成例を示す。

〔合成例1：多価アニオンオニウム塩例示化合物(SA-3)の合成〕ジフェニルスルホキシド50.9gをベンゼン800mlに溶解させ、これに塩化アルミニウム200gを加え、24時間還流した。反応液を氷冷下、水2Lにゆっくりと注ぎ、これに濃塩酸400mlを加えて70℃で10分加熱した。この水溶液を酢酸エチル500mlで洗浄し、濾過した後にヨウ化アンモニウム200gを水400mlに溶解したものを加えた。

【0040】析出した粉体をろ取、水洗した後、酢酸エチルで洗浄、乾燥するとトリフェニルスルホニウムヨードが70g得られた。トリフェニルスルホニウムヨード30.5gをメタノール1000mlに溶解させ、この溶液に酸化銀19.1gを加え、室温で4時間攪拌した。溶液を濾過し、これに3.2gのシュウ酸を加え

た。反応液を濃縮し、濃縮液を酢酸エチル、ヘキサンで洗浄し、真空乾燥を行うことによりスルホニウム塩である例示化合物(SA-3)が収率91%で得られた。

【0041】〔合成例2：多価アニオンオニウム塩例示化合物(IB-14)の合成〕t-アミルベンゼン60g、ヨウ素酸カリウム39.5g、無水酢酸81g、ジクロロメタン170mlを混合し、これに氷冷下濃硫酸66.8gをゆっくり滴下した。氷冷下2時間攪拌後、室温で10時間攪拌した。室温で10時間攪拌した反応液に氷冷下で水500mlを加え、反応中で溶解していた成分をジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタンでなる有機槽に炭酸水素ナトリウム水溶液、ついで水で洗浄した。洗浄後、この有機相を濃縮するとジ(4-t-アミルフェニル)ヨードニウム硫酸塩が得られた。この硫酸塩を過剰量のヨウ化カリウムの水溶液に加えた。この水溶液でジクロロメタン抽出し、水で洗い、有機相を濃縮し、ジ(4-t-アミルフェニル)ヨードニウムヨードが得られた。75gが得られた。

【0042】上記で得られたジ(4-t-アミルフェニル)ヨードニウムヨード42.2gをメタノール2000mlに溶解させ、この溶液に酸化銀19.1gを加

30

40

50

え、室温で4時間攪拌した。溶液を濾過し、これに1, 3-ベンゼンジスルホン酸ジカリウム塩12gを加えた。反応液を濃縮し、濃縮液を酢酸エチル、ヘキサンで洗浄し、真空乾燥を行うことにより、ヨードニウム塩である例示化合物(1B-14)が収率85%で得られた。

【0043】他のスルホニウム塩、ヨードニウム塩についても同様に合成することができる。また、ヨードニウムヨージドを得る他の方法として、Bull. Chem. Soc. Jpn 70, 219-224 (1997)、Bull. Chem. Soc. Jpn 70, 1665-1669 (1997)、Bull. Chem. Soc. Jpn 70, 115-120 (1999)、J. Amer. Chem. Soc; 82; 1960, 725-731, J. Amer. Chem. Soc; 81; 1959, 342-346に記載の方法などが挙げられる。スルホニウムヨージドを得る他の方法としてJ. Amer. Chem. Soc; 91; 1969; 145-150, 記載の方法などが使用することができる。

【0044】これら多価アニオンオニウム塩の好ましい添加量は、感光層の全固形分中、重量で0.1%~40%、より好ましくは0.5%~30%、更に好ましくは1%~25%の範囲である。添加量が0.1%より少ない場合は硬化が十分に起こらない。また、40%より多い場合、低分子成分が多くなり、膜強度が不十分になる傾向がある。

【0045】なお、本発明においては重合開始剤として、前記多価アニオンオニウム塩に加えて、公知の熱エネルギーによりラジカルを発生し、重合性の不飽和基を有する化合物の重合を開始、促進させる化合物を、本発明の効果を行わない範囲で併用することができる、このような重合開始剤としては、公知の熱重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物などを選択して使用することができ、例えば、前記オニウム塩構造を有する化合物で、対アニオンが1価ものを好ましく使用することができる。本発明において一般的な1価の対アニオンを有するオニウム塩を用いる場合、その添加量としては、(C)多価アニオンオニウム塩に対して0.05~40重量%の範囲であることが好ましい。

【0046】〔(A)光熱変換剤〕本発明において、感光層に含まれる光熱変換剤としては、記録に使用する光エネルギー照射線を吸収し、熱を発生する物質であれば特に吸収波長域の制限はなく用いることができる。本発明において使用される好ましい光熱変換剤は、入手容易な高出力レーザーへの適合性の観点から波長760nmから1200nmに吸収極大を有する赤外線吸収性染料又は顔料である。

【0047】染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的

には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体、オキシノール染料、ジイモニウム染料、アミニウム染料、クロコニウム染料等の染料が挙げられる。

【0048】好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクアリリウム色素、英国特許434, 875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

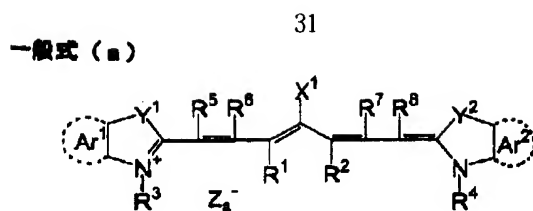
【0049】また、米国特許第5, 156, 938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3, 881, 924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4, 327, 169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4, 283, 475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

【0050】また、染料として好ましい別の例として米国特許第4, 756, 993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

【0051】これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、フタロシアニン染料、オキシノール染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、チオピリリウム染料、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。さらに、下記一般式(a)~一般式(e)で示される染料が光熱変換効率に優れるため好ましく、特に下記一般式(a)で示されるシアニン色素は、本発明の重合性組成中で使用した場合に、高い重合活性を与え、且つ、安定性、経済性に優れるため最も好ましい。

【0052】

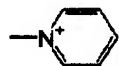
【化18】



【0053】一般式 (a) 中、 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NPh_2$ 、 X^2-L^1 または以下に示す基を表す。ここで、 X^2 は酸素原子または、硫黄原子を示し、 L^1 は、炭素原子数 1~12 の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数 1~12 の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Se を示す。

【0054】

【化19】



【0055】 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数 1~12 の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、 R^1 および R^2 は、炭素原子数 2 個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、 R^1 と R^2 とは互いに結合し、5 員環または 6 員環を形成していることが特に好ましい。

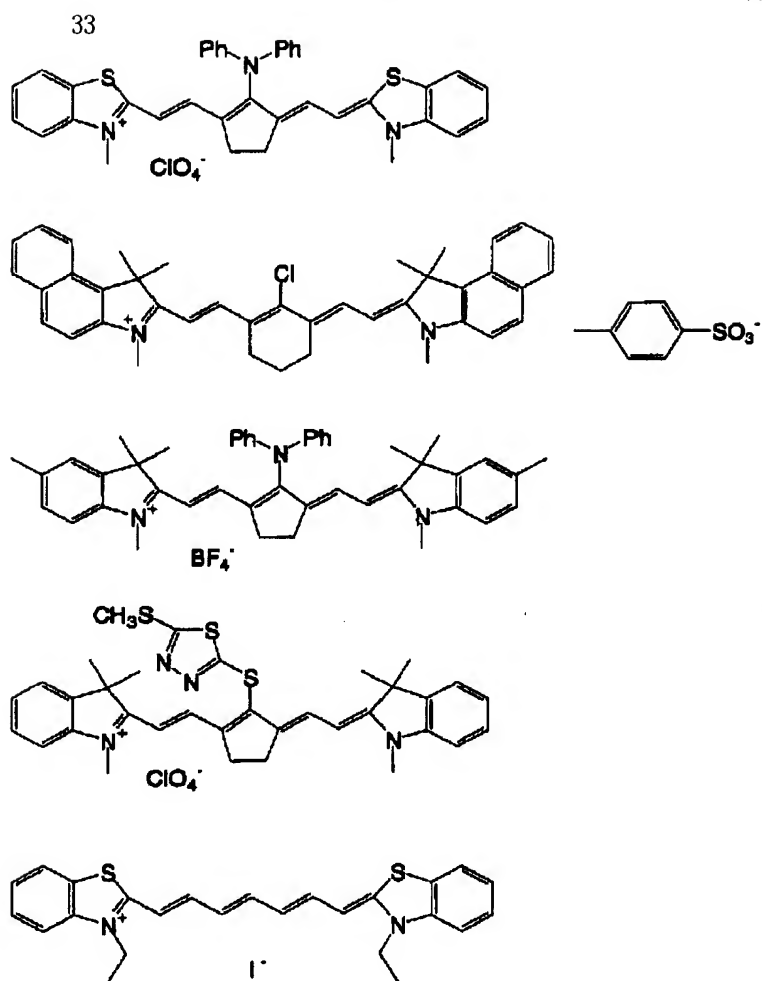
【0056】 Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ

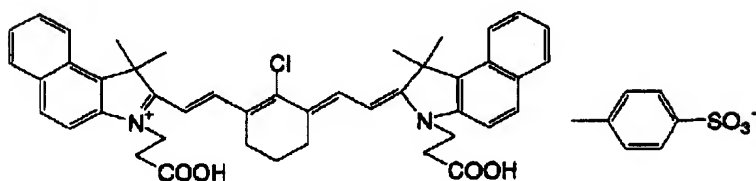
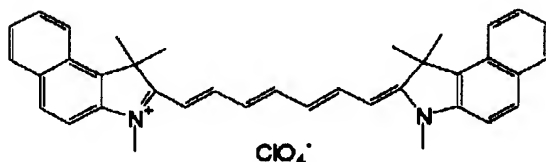
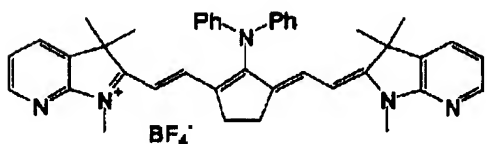
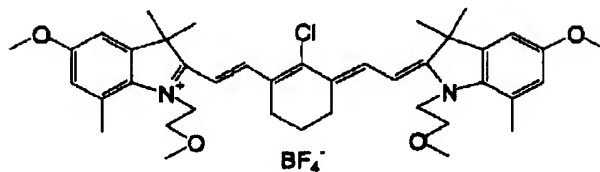
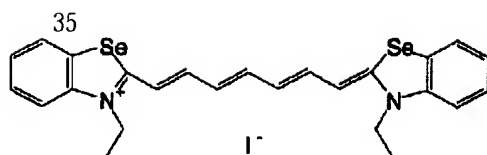
基が挙げられる。 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ同じでも異なっても良く、硫黄原子または炭素原子数 12 個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^3 、 R^4 は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子または炭素原子数 12 個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 Za^- は、対アニオンを示す。ただし、 $R^1 \sim R^8$ のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、 Za^- は必要ない。好ましい Za^- は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

【0057】本発明において、好適に用いることのできる一般式 (a) で示されるシアニン色素の具体例としては、以下に例示するもの他、特願平 11-310623 号明細書の段落番号 [0017] ~ [0019]、特願 2000-224031 号明細書の段落番号 [0012] ~ [0038]、特願 2000-211147 号明細書の段落番号 [0012] ~ [0023] に記載されたものを挙げることができる。

【0058】

【化20】



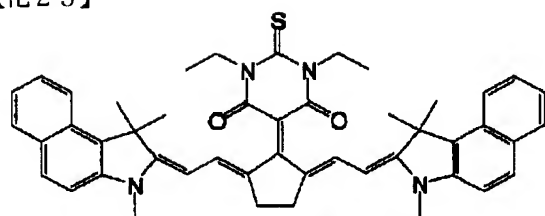


【0061】

【化23】

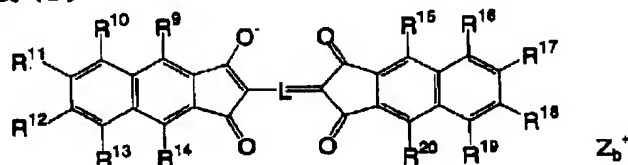
* 【0062】

30 【化24】



一般式 (b)

*



【0063】前記一般式 (b) 中、L は共役炭素原子数 7 以上のメチン鎖を表し、該メチン鎖は置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環構造を形成していてもよい。Z_b⁺ は対カチオンを示す。好ましい対カチオンとしては、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウム、ピリジニウム、アルカリ金属カチオン (Ni⁺、K⁺、Li⁺) などが挙げられる。R⁹ ~ R¹⁴ 及び R¹⁵ ~ R²⁰ は互いに独立に水素原子又はハロゲン

原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基から選択される置換基、或いは、これらを 2 つ若しくは 3 つ組合せた置換基を表し、互いに結合して環構造を形成していてもよい。ここで、前記一般式 (b) 中、L が共役炭素原子数 7 のメチン鎖を表すもの、及び、R⁹ ~ R¹⁴ 及び R¹⁵ ~ R²⁰ がすべて水素原子を表すものが入手の容易性

37

38

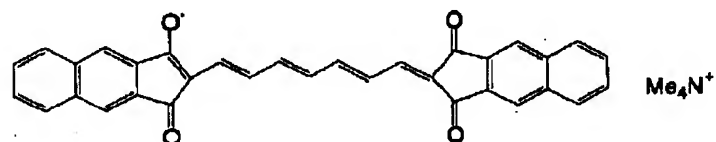
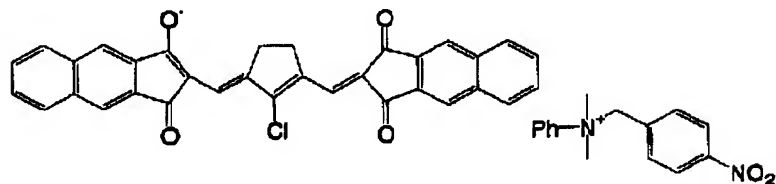
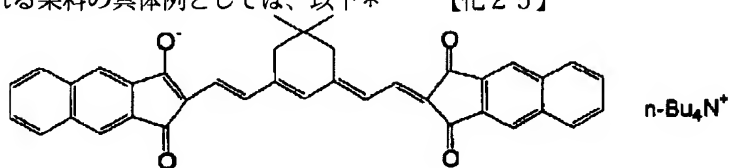
と効果の観点から好ましい。

【0064】本発明において、好適に用いることのできる一般式(b)で示される染料の具体例としては、以下*

*に例示するものを挙げることができる。

【0065】

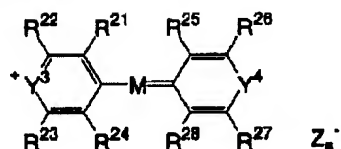
【化25】



【0066】

【化26】

一般式(c)

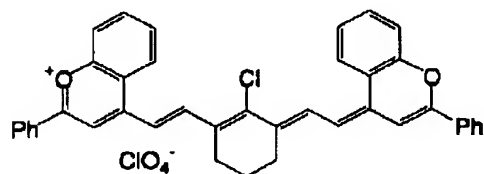
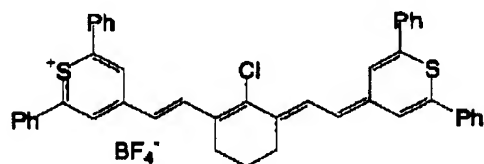
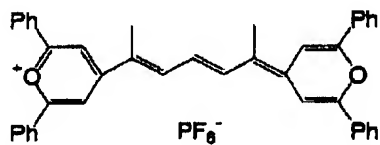
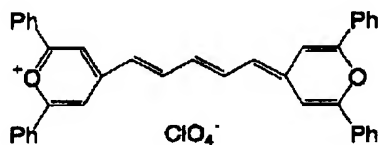
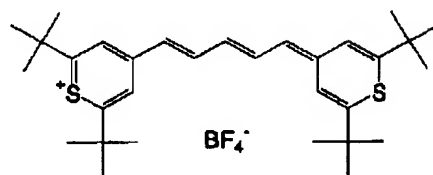


【0067】前記一般式(c)中、Y³及びY⁴は、それぞれ、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又はテルル原子を表す。Mは、共役炭素数5以上のメチン鎖を表す。R²¹~R²⁴及びR²⁵~R²⁸は、それぞれ同じであっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基を表す。また、式中Z_a⁻は対アニオンを表し、前記一般式(a)におけるZ_a⁻と同義である。

【0068】本発明において、好適に用いることのできる一般式(c)で示される染料の具体例としては、以下 40

【0069】

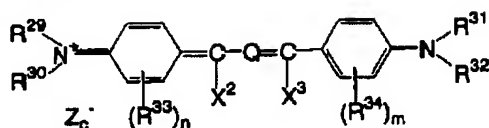
【化27】



【0070】

【化28】

一般式(d)

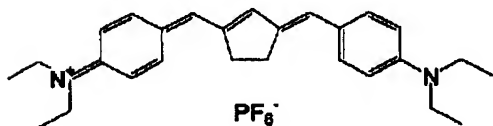
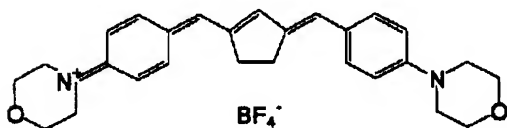
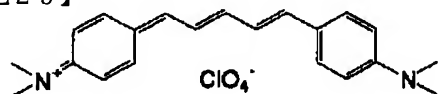


【0071】前記一般式(d)中、 R^{29} ないし R^{31} は各々独立に、水素原子、アルキル基、またはアリール基を示す。 R^{33} および R^{34} は各々独立に、アルキル基、置換オキシ基、またはハロゲン原子を示す。 n および m は各々独立に0ないし4の整数を示す。 R^{29} と R^{30} 、または R^{31} と R^{32} はそれぞれ結合して環を形成してもよく、また R^{29} および/または R^{30} は R^{33} と、また R^{31} および/または R^{32} は R^{34} と結合して環を形成しても良く、さらに、 R^{33} 或いは R^{34} が複数存在する場合に、 R^{33} 同士あるいは R^{34} 同士は互いに結合して環を形成してもよい。 X^1 および X^2 は各々独立に、水素原子、アルキル基、またはアリール基であり、 X^1 および X^2 の少なくとも一方は水素原子またはアルキル基を示す。 Q は置換基を有していてもよいトリメチン基またはペンタメチン基であり、2価の有機基とともに環構造を形成してもよい。 Zc^- は対アニオンを示し、前記一般式(a)における Za^- と同義である。

【0072】本発明において、好適に用いることのできる一般式(d)で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0073】

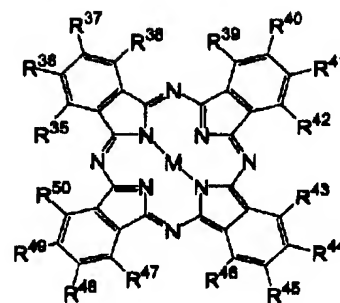
【化29】



【0074】

【化30】

一般式(e)



【0075】前記一般式(e)中、 $R^{35} \sim R^{50}$ はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、水酸基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、アミノ基、オニウム塩構造を示す。 M は2つの水素原子若しくは金属原子、ハロメタル基、オキシメタル基を示すが、そこに含まれる金属原子としては、周期律表のIA、IIA、IIIB、IVB族原子、第一、第二、第三周期の遷移金属、ランタノイド元素が挙げられ、中でも、銅、マグネシウム、鉄、亜鉛、コバルト、アルミニウム、チタン、バナジウムが好ましい。

【0076】本発明において、好適に用いることのできる一般式(e)で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

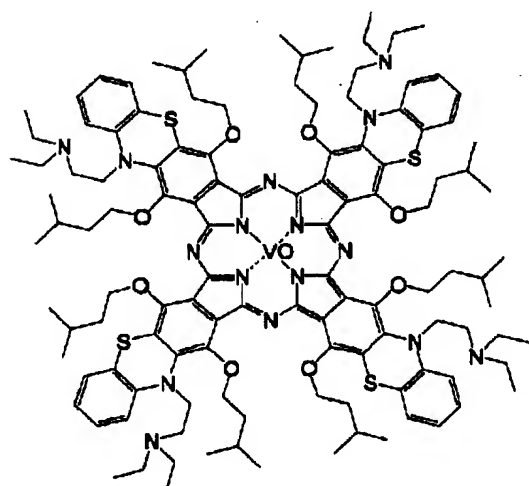
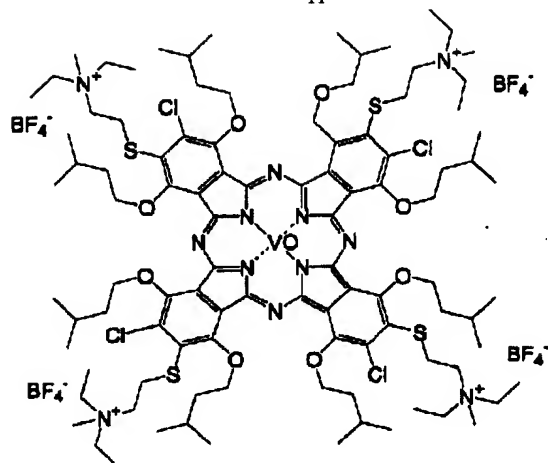
【0077】

【化31】

30

40

41



【0078】本発明において光熱変換剤として使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊に記載されている顔料が挙げられる。

【0079】顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0080】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法に

42

は、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0081】顔料の粒径は0.01 μ m~10 μ mの範囲にあることが好ましく、0.05 μ m~1 μ mの範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1 μ m~1 μ mの範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が0.01 μ m未満のときは分散物の画像感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 μ mを越えると画像感光層の均一性の点で好ましくない。

【0082】顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0083】本発明においては、これらの光熱変換剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用することもできるが、感度の観点から、一般式(a)で示される色素と一般式(1)又は(2)で示されるヨードニウム塩又はスルホニウム塩の組合せが最も好ましい。

【0084】これらの光熱変換剤は、他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよいが、ネガ型平版印刷版原版の感光層を作成(製膜)した際に、感光層の波長760nm~1200nmの範囲における吸収極大での光学濃度が、0.1~3.0の間にあることが好ましい。この範囲をはずれた場合、感度が低くなる傾向がある。光学濃度は前記赤外線吸収剤の添加量と記録層の厚みとにより決定されるため、所定の光学濃度は両者の条件を制御することにより得られる。感光層の光学濃度は常法により測定することができる。測定方法としては、例えば、透明、或いは白色の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの感光層を形成し、透過型の光学濃度計で測定する方法、アルミニウム等の反射性の支持体上に感光層を形成し、反射濃度を測定する方法等が挙げられる。

【0085】〔(B) 重合性の不飽和基を有する化合物〕本発明に使用される重合性の不飽和基を有する化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、好ましくは、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。この様な化合物群は当該産

業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつものを包含する。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類があげられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基や、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。

【0086】また、イソシアナト基や、エポキシ基、等の親電子性置換基を有する、不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、ハロゲン基や、トシルオキシ基、等の脱離性置換基を有する、不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

【0087】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0088】メタクリル酸エステルとしては、テトラメ

チレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0089】イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

【0090】クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

【0091】マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

【0092】その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926、特公昭51-47334、特開昭57-196231記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240、特開昭59-5241、特開平2-226149記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。さらに、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

【0093】また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレ

10

20

30

40

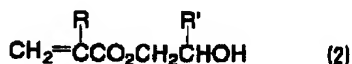
50

ン構造を有すものをあげる事ができる。

【0094】また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(2)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0095】

【化32】



【0096】一般式(2)中、RおよびR'はHあるいはCH₃を示す。また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

【0097】さらに、特開昭63-277653、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた感光性組成物を得ることができる。

【0098】その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0099】これらの、付加重合性化合物について、どのような構造を用いるか、単独で使用するか併用するか、添加量はどうかといった、使用方法の詳細は、最終的な感材の性能設計にあわせて、任意に設定できる。例えば次のような観点から選択される。感光スピードの点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、画像部すなわ

ち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものが良く、さらに、異なる官能数・異なる重合性基(例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物)のものを併用することで、感光性と、強度を両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や、疎水性の高い化合物は感光スピードや、膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましく無い場合がある。

- 10 【0100】また、感光層を構成する組成物中の他の成分(例えばバインダーポリマー、開始剤、着色剤等)との相溶性、分散性に対しても、付加重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させる事がある。また、平版印刷版用原版とする場合、後述の支持体、オーバーコート層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。感光層形成用組成物(以下、適宜、感光性組成物とも称する)中の付加重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましくない相分離が生じたり、感光層形成用組成物の粘着性による製造工程上の問題(例えば、感材成分の転写、粘着に由来する製造不良)や、平版印刷版用原版とした場合、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点から、好ましい配合比は、多くの場合、組成物全成分に対して5~80重量%、好ましくは25~75重量%である。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、付加重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、さらに場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

- 30 【0101】〔(D)バインダー〕本発明の平版印刷版原版においては、感光層中に、膜性向上などの目的で、感光層にさらにバインダーポリマーを添加することが好ましい。ここで用いるバインダーとしては、水不溶性且つアルカリ水溶液可溶性の線状有機高分子重合体が好ましい。このような「線状有機高分子重合体」としては、公知の如何なる重合体をも選択して使用することができるが、好ましくは水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とする水あるいは弱アルカリ水可溶性または膨潤性である線状有機高分子重合体を選択される。線状有機高分子重合体は、組成物の皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能になる。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、

特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

【0102】特にこれらの中で〔ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体および〔アリル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体は、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

【0103】また、特公平7-12004号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号、特願平10-116232号等に記載される、酸基を含有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、耐刷性・低露光適性の点で有利である。また、特開平11-171907記載のアミド基を有するバインダーは優れた現像性と膜強度をあわせもち、好適である。

【0104】さらにこの他に水溶性線状有機高分子として、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサ이드等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。これらの線状有機高分子重合体は全組成物中に任意な量を混和させることができる。しかし90重量%を超える場合には形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。好ましくは30～85重量%である。また光重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と線状有機高分子重合体は、重量比で1/9～7/3の範囲とするのが好ましい。

【0105】本発明のバインダーポリマーは実質的に水に不溶でアルカリ水溶液に可溶なものが用いられる。このため、現像液として、環境上好ましくない有機溶剤を用いないかもしくは非常に少ない使用量に制限できる。このようなバインダーポリマーの酸価（ポリマー1gあたりの酸含量を化学等量数で表したものと分子量は画像強度と現像性の観点から適宜選択される。好ましい酸価は、0.4～3.0 meq/gであり好ましい分子量は3000から50万の範囲で、より好ましくは、酸価が0.6～2.0分子量が1万から30万の範囲である。

【0106】〔（E）その他の成分〕本発明の感光性組成物には、さらにその用途、製造方法等に適したその他

の成分を適宜添加することができる。以下、好ましい添加剤に関し例示する。

（E-1）共増感剤

ある種の添加剤（以後、共増感剤という）を用いることで、感度をさらに向上させる事ができる。これらの作用機構は、明確ではないが、多くは次のような化学プロセスに基づくものと考えられる。即ち、熱重合開始剤により開始される光反応、と、それに引き続く付加重合反応の過程で生じる様々な中間活性種（ラジカル、カチオン）と、共増感剤が反応し、新たな活性ラジカルを生成するものと推定される。これらは、大きくは、（a）還元されて活性ラジカルを生成しうるもの、（b）酸化されて活性ラジカルを生成しうるもの、（c）活性の低いラジカルと反応し、より活性の高いラジカルに変換するか、もしくは連鎖移動剤として作用するもの、に分類できるが、個々の化合物がこれらのどれに属するかに関しては、通説がない場合も多い。

【0107】（a）還元されて活性ラジカルを生成する化合物

20 炭素-ハロゲン結合を有する化合物：還元的に炭素-ハロゲン結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、トリハロメチル-ス-トリアジン類や、トリハロメチルオキサジアゾール類等が好適に使用できる。

窒素-窒素結合を有する化合物：還元的に窒素-窒素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的にはヘキサアリアルピイミダゾール類等が好適に使用される。

30 酸素-酸素結合を有する化合物：還元的に酸素-酸素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、有機過酸化物類等が好適に使用される。

オニウム化合物：還元的に炭素-ヘテロ結合や、酸素-窒素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には例えば、ジアリールヨードオニウム塩類、トリアリールスルホオニウム塩類、N-アルコキシピリジニウム（アジニウム）塩類等が好適に使用される。

フエロセン、鉄アレーン錯体類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。

40 【0108】（b）酸化されて活性ラジカルを生成する化合物

アルキルアート錯体：酸化的に炭素-ヘテロ結合が解裂し、活性ラジカルを生成すると考えられる。具体的には例えば、トリアリールアルキルボレート類が好適に使用される。

アルキルアミン化合物：酸化により窒素に隣接した炭素上のC-X結合が解裂し、活性ラジカルを生成するものと考えられる。Xとしては、水素原子、カルボキシル基、トリメチルシリル基、ベンジル基等が好適である。具体的には、例えば、エタノールアミン類、N-フェニ

ルグリシン類、N-トリメチルシリルメチルアニリン類等があげられる。

含硫黄、含錫化合物：上述のアミン類の窒素原子を硫黄原子、錫原子に置き換えたものが、同様の作用により活性ラジカルを生成しうる。また、S-S結合を有する化合物もS-S解裂による増感が知られる。

【0109】 α -置換メチルカルボニル化合物：酸化により、カルボニル- α 炭素間の結合解裂により、活性ラジカルを生成しうる。また、カルボニルをオキシムエーテルに変換したのも同様の作用を示す。具体的には、2-アルキル-1-[4-(アルキルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロノン-1類、並びに、これらと、ヒドロキシアミン類とを反応したのち、N-OHをエーテル化したオキシムエーテル類をあげる事ができる。

スルフィン酸塩類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。具体的には、アリールスルフィン酸ナトリウム等をあげる事ができる。

【0110】(c) ラジカルと反応し高活性ラジカルに変換、もしくは連鎖移動剤として作用する化合物：例えば、分子内にSH、PH、SiH、GeHを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンする事によりラジカルを生成しうる。具体的には、例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール類等があげられる。

【0111】これらの共増感剤のより具体的な例は、例えば、特開平9-236913号公報中に、感度向上を目的とした添加剤として、多く記載されており、それらを本発明においても適用することができる。

【0112】(E-2) 重合禁止剤

また、本発明においては以上の基本成分の他に感光性組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約0.01重量%~約5重量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、平版印刷版用原版とする場合、支持体等への塗布後の乾燥の過程でその感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.5重量%~約10重量%が好ましい。

【0113】(E-3) 着色剤等

さらに、感光層の着色を目的として染料もしくは顔料を添加してもよい。これにより、印刷版としての、製版後の視認性や、画像濃度測定機適性といったいわゆる検版性を向上させる事ができる。着色剤としては、多くの染料は光重合系感光層の感度の低下を生じるので、着色剤としては、特に顔料の使用が好ましい。具体例としては例えばフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ系染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料などの染料がある。染料および顔料の添加量は全組成物の約0.5重量%~約5重量%が好ましい。

【0114】(E-4) その他の添加剤

さらに、本発明に係る感光層には、硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、その他可塑剤、感光層表面のインク着肉性を向上させる感脂化剤等の公知の添加剤を加えてもよい。

【0115】可塑剤としては例えばジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等があり、結合剤を使用した場合、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物と結合剤との合計重量に対し10重量%以下添加することができる。

【0116】また、後述する膜強度(耐刷性)向上を目的とした、現像後の加熱・露光の効果を強化するための、UV開始剤や、熱架橋剤等の添加もできる。その他、感光層と支持体との密着性向上や、未露光感光層の現像除去性を高めるための添加剤、中間層を設ける事が可能である。例えば、ジアゾニウム構造を有する化合物や、ホスホン化合物、等、基板と比較的強い相互作用を有する化合物の添加や下塗りにより、密着性が向上し、耐刷性を高める事が可能であり、一方ポリアクリル酸や、ポリスルホン酸のような親水性ポリマーの添加や下塗りにより、非画像部の現像性が向上し、汚れ性の向上が可能となる。

【0117】次に本発明の平版印刷版原版において任意に設けられる他の層について説明する。

〔保護層〕本発明の平版印刷版原版は、通常、露光を大気で行うため、光重合性組成物の層の上に、さらに、保護層を設ける事が好ましい。保護層は、感光層中で露光により生じる画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素や塩基性物質等の低分子化合物の感光層への混入を防止し、大気中での露光を可能とする。従って、このような保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、さらに、露光に用いる光の透過性が良好で、感光層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できる事が望ましい。

【0118】このような、保護層に関する工夫が従来よりなされており、米国特許第3、458、311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されている。保護層に使用できる材料としては例えば、比較的、結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いる事がよく、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような水溶性ポリマーが知られているが、これらのうち、ポリビニルアルコールを主成分として用いる事が、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、およびアセタールで置換されていても良い。また、同様に一部が他の共重合成分を有していても良い。

【0119】ポリビニルアルコールの具体例としては71~100%加水分解され、分子量が300から2400の範囲のものをあげる事ができる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等があげられる。

【0120】保護層の成分（PVAの選択、添加剤の使用）、塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性の他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用するPVAの加水分解率が高い程（保護層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程）、膜厚が厚い程酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。しかしながら、極端に酸素遮断性を高めると、製造時・生保存時に不要な重合反応が生じたり、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。また、画像部との密着性や、耐傷性も版の取り扱い上極めて重要である。即ち、水溶性ポリマーからなる親水性の層を新油性の重合層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。

【0121】これに対し、これら2層間の接着性を改すべく種々の提案がなされている。たとえば米国特許第292、501号、米国特許第44、563号には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョンまたは水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体などを20~60重量%混合し、重合層の上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明における保護

層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用する事ができる。このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3、458、311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されている。

【0122】さらに、保護層に他の機能を付与する事もできる。例えば、露光に使う波長の光の透過性に優れ、かつ画像形成寄与しない波長の光を効率良く吸収しうる、着色剤（水溶性染料等）の添加により、感度低下を起こすことなく、セーフライト適性をさらに高める事ができる。また、特開2000-347398号公報に記載の酸素透過率が $1 \times 10^{-15} \text{ (cm}^2 \text{ (STP) \cdot cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec. cmHg)}$ 以上の保護層も好適に用いることができる。

【0123】〔樹脂中間層〕本発明の平版印刷版原版においては、必要に応じて、光重合性の化合物を含む記録層と支持体の間にアルカリ可溶性高分子からなる樹脂中間層を設けることができる。露光によりアルカリ現像液への溶解性が低下する赤外線感応層である光重合性の化合物を含む記録層が、露光面或いはその近傍に設けられることで赤外線レーザに対する感度が良好であるとともに、支持体と該赤外線感応性の記録層との間にこの樹脂中間層が存在し、断熱層として機能することで、赤外線レーザの露光により発生した熱が支持体に拡散せず、効率良く使用されることからの高感度化が図れる。また、露光部においては、アルカリ現像液に対して非浸透性となった感光層がこの樹脂中間層の保護層として機能するために、現像安定性が良好になるとともにディスクリミネーションに優れた画像が形成され、且つ、経時的な安定性も確保されるものと考えられ、未露光部においては、未硬化のバインダー成分が速やかに現像液に溶解、分散し、さらには、支持体に隣接して存在するこの樹脂中間層がアルカリ可溶性高分子からなるものであるため、現像液に対する溶解性が良好で、例えば、活性の低下した現像液などをを用いた場合でも、残膜などが発生することなく速やかに溶解するため、現像性に優れたものと考えられる。

【0124】〔支持体〕本発明の平版印刷版原版に使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であれば特に制限はなく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）等が挙げられる。これらは、樹脂フィルムや金属板などの単一成分のシートであっても、2以上の材料の積層体であってもよく、例えば、上記のごとき金属がラミネート、若しくは蒸着された紙やプラ

スチックフィルム、異種のプラスチックフィルム同志の積層シート等が含まれる。

【0125】前記支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。前記アルミニウム板の厚みは、およそ0.1~0.6mm程度、好ましくは0.15~0.4mm、特に好ましくは0.2~0.3mmである。

【0126】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ水溶液等による脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、バフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、所望により、アルカリエッチング処理、中和処理を経て、表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理を施すことができる。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、砒酸、クロム酸或いはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0127】陽極酸化の処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1~80重量%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60A/dm²、電圧1~100V、電解時間10秒~5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m²以上が好適であるが、より好ましくは2.0~6.0g/m²の範囲である。陽極酸

化被膜が1.0g/m²未満であると耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付く易くなつて、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。尚、このような陽極酸化処理は平版印刷版の支持体の印刷に用いる面に施されるが、電気力線の裏回りにより、裏面にも0.01~3g/m²の陽極酸化被膜が形成されるのが一般的である。

【0128】支持体表面の親水化処理は、上記陽極酸化処理の後に施されるものであり、従来より知られている処理法が用いられる。このような親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号及び第3,902,734号公報に開示されているようなアルカリ金属珪酸塩（例えば、珪酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体が珪酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか、又は電解処理される。他に特昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号公報に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が用いられる。

【0129】支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては、特開平5-45885号公報記載の有機高分子化合物および特開平6-35174号公報記載の有機または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好ましく用いられる。これらの被覆層のうち、Si(OC₂H₅)₄、Si(OC₂H₅)₃、Si(OC₂H₅)₂、Si(OC₂H₅)₁などの珪素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから与えられる金属酸化物の被覆層が耐現像性に優れており特に好ましい。

【0130】〔露光〕以上のようにして、本発明の平版印刷版原版を作成することができる。この平版印刷版原版は、波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザにより画像露光される。画像形成のための走査露光は公知の装置を用いて行うことができる。露光装置としては、インナードラム方式、アウトードラム方式、フラットヘッド方式などの装置を選択して用いることができる。本発明の平版印刷版原版では、高感度の特定重合開始剤と重合禁止剤との組合せにより、低エネルギーの露光による所望されない未露光部の重合反応が抑制されているので、例えば、低消光比露光プロセスなどにも好適であり、そのようなプロセスに適用した場合、その効果が著しい。

【0131】本発明においては、レーザ照射後すぐに現像処理を行っても良いが、レーザ露光工程と現像工程の間に加熱処理を行うことが好ましい。加熱処理の条件は、80℃~150℃の範囲内で10秒~5分間行うことが好ましい。この加熱処理により、レーザ照射時、記

録に必要なレーザーエネルギーを減少させることができる。

【0132】〔現像〕本発明の平版印刷版原版は、通常、赤外線レーザーにより画像露光したのち、好ましくは、水又はアルカリ性水溶液にて現像される。本発明においては、レーザー照射後直ちに現像処理を行ってもよいが、レーザー照射工程と現像工程との間に加熱処理工程を設けることもできる。加熱処理条件は、80℃～150℃の範囲で、10秒～5分間行うことが好ましい。この加熱処理により、レーザー照射時、記録に必要なレーザーエネルギーを減少させることができる。現像液としては、アルカリ性水溶液が好ましく、好ましいpH領域としては、pH10.5～12.5の範囲が挙げられ、pH11.0～12.5の範囲のアルカリ性水溶液により現像処理することがさらに好ましい。アルカリ性水溶液としてpH10.5未満のものをを用いると非画像部に汚れが生じやすくなる傾向があり、pH12.5を超える水溶液により現像処理すると画像部の強度が低下するおそれがある。

【0133】現像液として、アルカリ性水溶液を用いる場合、本発明の画像記録材料の現像液及び補充液としては、従来公知のアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウム等の無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0134】さらに、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液と同じものまたは、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の平版印刷版原版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。

【0135】現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤等を添加できる。現像液中には界面活性剤を1～20重量

%加えることが好ましく、より好ましくは、3～10重量%の範囲である。界面活性剤の添加量が1重量%未満であると現像性向上効果が十分に得られず、20重量%を超えて添加すると画像の耐摩耗性など強度が低下するなどの弊害が出やすくなる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤が挙げられる。具体的には、例えば、ラウリルアルコールサルフェートのナトリウム塩、ラウリルアルコールサルフェートのアンモニウム塩、オクチルアルコールサルフェートのナトリウム塩、例えば、イソプロピルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、イソブチルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、ポリオキシエチレングリコールモノナフチルエチル硫酸エステルナトリウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、メタニトロベンゼンスルホン酸のナトリウム塩などのようなアルキルアールスルホン酸塩、第2ナトリウムアルキルサルフェートなどの炭素数8～22の高級アルコール硫酸エステル類、セチルアルコールリン酸エステルのナトリウム塩などの様な脂肪族アルコールリン酸エステル塩類、たとえば $C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$ などのようなアルキルアミドのスルホン酸塩類、例えば、ナトリウムスルホコハク酸ジオクチルエステル、ナトリウムスルホコハク酸ジヘキシルエステルなどの二塩基性脂肪族エステルのスルホン酸塩類、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、ラウリルトリメチルアンモニウムメトサルフェートなどのアンモニウム塩類、例えば、ステアラミドエチルジエチルアミン酢酸塩などのアミン塩、例えば、グリセロールの脂肪酸モノエステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸モノエステルなどの多価アルコール類、例えば、ポリエチレングリコールモノナフチルエチル、ポリエチレングリコールモノ（ノエルフェノール）エチルなどのポリエチレングリコールエチル類などが含まれる。

【0136】好ましい有機溶剤としては、水に対する溶解度が約10重量%以下のものが挙げられ、さらに好ましくは水に対する溶解度が5重量%以下のものから選ばれる。たとえば1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニルプロパノール、1, 4-フェニルブタノール、2, 2-フェニルブタノール、1, 2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール及び3-メチルシクロヘキサノール等を挙げることができる。有機溶媒の含有量は、使用時の現像液の総重量に対して1～5重量%が好適である。その使用量は界面活性剤の使用量と密接な関係があり、有機溶媒の量が増すにつれ、界面活性剤の量は増加させることが好ましい。これは界面活性剤の量が少ない状態で、有機溶媒の量を多

く用いると有機溶媒が溶解せず、従って良好な現像性の確保が期待できなくなるからである。

【0137】さらに、現象液及び補充液には必要に応じて、消泡剤、硬水軟化剤のような添加剤を含有させることもできる。硬水軟化剤としては、例えば、 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_4\text{P}$ (NaO_3P) PO_3Na_2 、カルゴン（ポリメタリン酸ナトリウム）などのポリリン酸塩、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、ナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1，2-ジアミノシクロヘキサントラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、1，3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのようなアミノポリカルボン酸類の他、2-ホスホノブタントリカルボン酸-1，2，4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；2-ホスホノブタントリカルボン酸-2，3，4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ホスホノエタントリカルボン酸-1，2，2、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1，1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類を挙げることができる。このような硬水軟化剤の最適量は、使用される硬水の硬度およびその使用量に応じて変化するが、一般的には、使用時の現象液中に0.01～5重量%、より好ましくは0.01～0.5重量%の範囲で含有させうる。

【0138】更に、自動現像機を用いて、該平版印刷版を現像する場合には、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液または新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。この場合、米国特許第4, 882, 246号に記載されている方法で補充することが好ましい。

【0139】このような界面活性剤、有機溶剤及び還元剤等を含有する現像液としては、例えば、特開昭51-77401号に記載されている、ベンジルアルコール、アニオン性界面活性剤、アルカリ剤及び水からなる現像液組成物、特開昭53-44202号に記載されている、ベンジルアルコール、アニオン性界面活性剤、及び水溶性亜硫酸塩を含む水性溶液からなる現像液組成物、特開昭55-155355号に記載されている、水に対する溶解度が常温において10重量%以下である有機溶剤、アルカリ剤、及び水を含有する現像液組成物等が挙げられ、本発明においても好適に使用される。

【0140】以上記述した現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は、水洗水、界面活性剤等を含有す

るリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷版原版として使用する場合は、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【0141】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷用版材用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽とスプレー装置とからなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロール等によって印刷版原版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、電気伝導度をセンサーにて感知し、自動的に補充することもできる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0142】以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

【0143】その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満したバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布等が適用される。また、塗布した後でスキージ又はスキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。整面液の塗布量は一般に0.03～0.8 g/m²（乾燥重量）が適当である。

【0144】整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（例えば、富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：BP-1300）等で高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180～300℃の範囲で1～20分の範囲が好ましい。

【0145】バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引き等の従来行なわれている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0 1 4 6】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0147】（実施例1～10、比較例1、2）

〔基板の作製〕厚み0.3mmのアルミニウム版（材質1050）をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミスー水懸濁液を用いこの表面を砂目立て表面のエッチングを行い、水洗後、更に20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。＊

＜ゾル液組成＞

・メタノール	130g
・水	20g
・85重量%リン酸	16g
・テトラエトキシシラン	50g
・3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	60g

上記の各化合物を混合し、攪拌した。約5分で発熱が認められた。60分間反応させた後、内容物を別の容器へ移し、メタノール3000gを加えることにより、ゾル液を得た。このゾル液をメタノール/エチレングリコール＝9/1（重量比）で希釈して、上述の様に作製された基板〔A〕上に、基板上のSiの量が $3\text{mg}/\text{m}^2$ と

20

なるように塗布し、100℃にて1分間乾燥させ、基板〔C〕を得た。

【0149】〔感光層の形成〕上述の様に作成された基※（感光層塗布液）

・（B）重合性化合物（表1記載の化合物）	1.5g
・（D）バインダー（表1記載の化合物）	2.0g
・（A）光熱変換剤（表1記載の化合物）	0.1g
・（C）多価アニオンオニウム塩（表1記載の化合物）	0.15g
・フッ素系ノニオン界面活性剤（メガファックF-177P、大日本インキ化学工業（株）製）	0.02g
・ピクトリアピュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料	0.04g
・メチルエチルケトン	10g
・メタノール	7g
・2-メトキシ-1-プロパノール	10g

【0151】

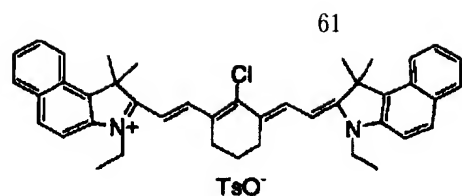
【化33】

＊この時の砂目立て表面のエッチング量は約 $3\text{g}/\text{m}^2$ であった。次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度 $15\text{A}/\text{dm}^2$ で $3\text{g}/\text{m}^2$ の直流電極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥して基板（A）を作成した。基板（A）を珪酸ナトリウム2重量%水溶液で25℃で15秒処理し、水洗して基板（B）を作成した。

【0148】〔中間層の形成〕次に下記の手順によりSG法の液状組成物（ゾル液）を調整した。

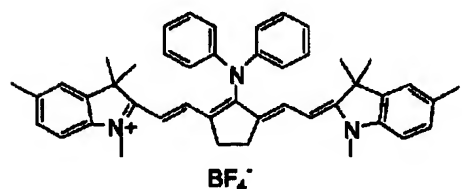
※板〔A〕乃至基板〔C〕のいずれかを支持体とし、その表面に下記組成の感光層塗布液を塗布し、115℃で1分乾燥し、 $1.4\text{g}/\text{m}^2$ の感光層を形成し、実施例1～10の平版印刷版原版を得た。使用する基板、（A）光熱変換剤、（B）重合性の不飽和基を有する化合物、（C）多価アニオン構造を有するオニウム塩（表1中に重合開始剤と記載）、及び（D）バインダーは下記表1に示す通りである。

【0150】



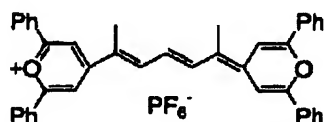
DX-1

* 【0152】
【表1】



DX-2

10



DX-3

*

	基板	重合開始剤	光重合剤	重合性化合物	バインダー	現像液	感度 (mJ/cm ²)		感度 (mJ/cm ²)
実施例 1	A	SA-1	DX-2	M-1	B-1	DP-4	75	実施例 1 1	60
実施例 2	B	SB-3	DX-1	M-2	B-2	DN-3C	75	実施例 1 2	70
実施例 3	C	SC-5	DX-2	M-2	B-1	D-1	80	実施例 1 3	70
実施例 4	A	SA-3	DX-1	M-1	B-1	D-1	70	実施例 1 4	65
実施例 5	B	SD-6	DX-3	M-2	B-3	DP-4	80	実施例 1 5	70
実施例 6	C	SG-2	DX-1	M-2	B-1	DP-4	80	実施例 1 6	70
実施例 7	A	IA-4	DX-2	M-1	B-1	DN-3C	75	実施例 1 7	65
実施例 8	B	IB-14	DX-1	M-1	B-2	D-1	80	実施例 1 8	70
実施例 9	C	IC-2	DX-2	M-2	B-2	DP-4	75	実施例 1 9	65
実施例 10	B	IH-4/IC-1/IA-1	DX-2	M-2	B-2	DN-3C	75	実施例 20	70
比較例 1	A	HS	DX-2	M-1	B-1	DP-4	90	比較例 4	80
比較例 2	B	HI	DX-3	M-1	B-2	D-1	90	比較例 5	85

実施例 10、実施例 20：重合開始剤の重量比 (IH-4/IC-1/IA-1)：(1/1/1)

【0153】(表1中の重合性化合物)

(M-1)

ペンタエリスリトールテトラアクリレート

(M-2)

グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー

【0154】(表1中のバインダー)

(B-1)

アリルメタクリレート/メタクリル酸/N-イソプロピルアミド共重合体

(共重合モル比：67/13/20)

酸価(NaOH滴定により実測) 1.15 meq/g

重合平均分子量 13万

(B-2)

アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体

(共重合モル比：83/17)

酸価(NaOH滴定により実測) 1.55 meq/g

40 重合平均分子量 12.5万

(B-3) 下記ジイソシアネートとジオールの縮合物であるポリウレタン樹脂

(a) 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

(b) ヘキサメチレンジイソシアネート

(c) ポリプロピレングルコール(重量平均分子量：1000)

(d) 2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸

((a)/(b)/(c)/(d) 共重合モル比：40/10/15/35)

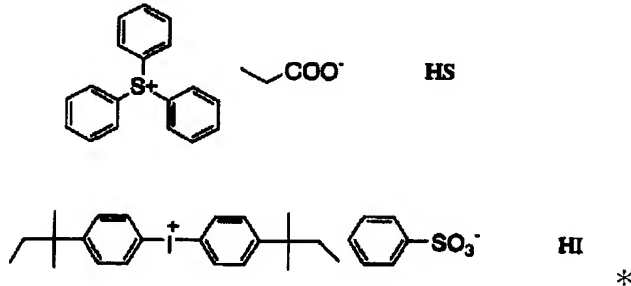
50 酸価(NaOH滴定により実測) 1.05 meq/g

重合平均分子量4.5万

【0155】(比較例1、2)比較のため、基板[A]及び基板[B]上に、前記感光層塗布液において(C)多価アニオンオニウム塩(重合開始剤)に代えて、カウンターアニオンとして1価のアニオン構造を有する下式で表されるオニウム塩(重合開始剤)(HS、HI)を添加した他は表1に示す組成の感光層塗布液を用いて感光層を形成し、平版印刷版用原版を得た(比較例1、2)。

【0156】

【化34】



(D-1 現像液)

・水酸化カリウム	3 g
・炭酸水素ナトリウム	1 g
・炭酸カリウム	2 g
・亜硫酸ナトリウム	1 g
・ポリエチレングリコールモノナフチルエーテル	150 g
・ジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩	50 g
・エチレンジアミン4酢酸4ナトリウム塩	8 g
・水	785 g

【0159】[平版印刷版原版の評価]

(感度の評価)得られた平版印刷版原版を、調製直後に、波長830~850nm程度の赤外線を発する半導体レーザーで露光した。露光後、富士写真フイルム(株)製現像液DN-3C(1:2の比率で水で希釈)、或いは富士写真フイルム(株)製現像液DP-4(1:8の比率で水で希釈)、上記D-1現像液(1:5の比率で水で希釈)で現像し、水洗した。これらの際得られた画像の線幅とレーザー出力、光学系でのロス及び走査速度を基に、記録に必要なエネルギー量を算出した。数値が小さいほど高感度であることを表す。これらの評価結果を表1に併記する。

【0160】表1の結果より、本発明の平版印刷版用原版は、高感度であることがわかる。一方、多価アニオン構造を有しないオニウム塩を重合開始剤として用いた比較例1及び2の平版印刷版原版は、実施例と比較して感度が劣っていることがわかった。

【0161】(実施例11~20、比較例3、4)前記実施例1~10、比較例1、2で得られた平版印刷版原版の感光層上に、ポリビニルアルコール(ケン化度:98モル%、重合度:550)の3重量%水溶液を乾燥後の塗布量が2g/m²となるように塗布し、100℃で

*【0157】[露光、現像]得られた平版印刷版用原版を出力500mW、波長830nm、ビーム径17μm(1/e²)の半導体レーザーを用いて主走査速度5m/秒にて露光した後、富士フイルム(株)社製DN3C現像液、DP-4現像液、又は下記組成のD-1現像液及びリンス液FR-3(1:7)を仕込んだ自動現像機(富士写真フイルム(株)製:PSプロセッサ900VR)を用いて現像し、以下の如くして感度の評価を行った。なお、現像処理に際していずれの現像液を用いたかは前記表1に併記した。

【0158】

1分間乾燥して感光層上に保護層を設け、実施例11~20及び比較例3、4の平版印刷版原版を得た。得られた平版印刷版原版を上記実施例1~10と同様の条件で、露光、現像して平版印刷版を製版し、同様に感度、耐刷性を評価した。結果を上記表1に併記する。

【0162】表1の結果より、感光層の上に保護層を設けた場合においても、保護層を有しない実施例1~10及び比較例1、2と同様の傾向が見られ、本発明の平版印刷版原版は感度に優れており、保護層を設けたことにより性能が向上する傾向が見られたが、多価アニオン構造を有しないオニウム塩を重合開始剤として用いた比較例3、4の平版印刷版原版は、実施例と比較していずれも感度に劣っていた。

【0163】(実施例21、22)

[樹脂中間層の形成]前記基板[A]に下記樹脂中間層形成用塗布液を乾燥後の塗布量が0.6g/m²となるようにワイヤーバーで塗布し、温風式乾燥装置にて120℃で45秒間乾燥して樹脂中間層を形成した。さらに樹脂中間層の上に、下記感光層塗布液2を中間層、感光層を合わせた塗布量が1.3g/m²となるようにワイヤーバーで塗布し、温風式乾燥装置にて120℃で50秒間乾燥して感光層を形成し、実施例21の平版印刷版

原版を得た。また、この感光層の上に、さらにポリビニルアルコール（ケン化度：98モル%、重合度：550）の3重量%水溶液を乾燥後の塗布量が 2 g/m^2 と*

*なるように塗布し、 100°C で1分間乾燥して感光層上に保護層を設け、実施例22の平版印刷版原版を得た。

(樹脂中間層用塗布液)

- ・バインダー (BN-1) ・・・2.0 g
- N- (p-アミノスルホンフェニル) メタクリルアミドと
とアクリル酸ブチルの共重合体 (35:65モル比、重量平均分子量6万)
- ・フッ素系ノニオン界面活性剤 ・・・0.02 g
- (メガファックF-177P、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩 ・・・0.04 g
- ・メチルエチルケトン ・・・10 g
- ・メタノール ・・・7 g
- ・γ-ブチロラクトン ・・・10 g

【0164】

(感光層用塗布液2)

- ・(B) 重合性化合物 [M-1] ・・・1.5 g
- ・(D) バインダー [B-1] ・・・2.0 g
- ・(A) 光熱変換剤 [DX-1] ・・・0.1 g
- ・(C) 多価アニオンオニウム塩 [SA-3] ・・・0.15 g
- ・フッ素系界面活性剤 ・・・0.02 g
- (メガファックF-177P、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩 ・・・0.04 g
- ・メチルエチルケトン ・・・20 g
- ・メタノール ・・・2 g
- ・2-メトキシ-1-プロパノール ・・・10 g

【0165】(感度の評価) 得られた実施例21、22の平版印刷版原版を、調製直後に、波長830～850nm程度の赤外線を発する半導体レーザーで露光した。露光後、上記D-1現像液(1:5の比率で水で希釈)で現像し、水洗した。これらの際得られた画像の線幅とレーザー出力、光学系でのロス及び走査速度を基に、記録に必要なエネルギー量を算出した。その結果、実施例21の感度は 75 mJ/cm^2 であり、実施例22の感度は 70 mJ/cm^2 であり、いずれも高感度であること ※

※とがわかる。本発明の平版印刷版原版は、樹脂中間層を含む重層構造をとった場合にも、高感度を達成し得ることがわかった。

【0166】

【発明の効果】本発明のネガ型平版印刷版原版は、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーを用いて記録することにより、コンピューター等のデジタルデータから直接記録可能であり、記録時の感度に優れるという効果を奏する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AB03 AC08 AD01 BC13
BC42 CA48 CC11 FA10 FA12
FA17
2H096 AA06 BA05 EA04 EA23 GA08
2H114 AA04 AA22 AA24 BA01 BA10
DA34 DA52 EA01 EA02 FA16
4J011 QA02 QA06 QA08 QA12 QA13
QA23 QA24 QA34 QB16 QB19
QB24 SA74 SA79 SA83 SA88
WA01